

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

61

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

4 d, 1/09

62

Deutsche Kl.: 75 c, 5/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 226 645

Aktenzeichen: P 22 26 645.1

Anmeldetag: 31. Mai 1972

Offenlegungstag: 14. Dezember 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 3. Juni 1971

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 149689

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von polyolefinharz-kaschierten Polyurethanschaumstoffen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Tenneco, Chemicals, Inc., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Jung, E., Dipl.-Chem. Dr. phil.;
Schirdewahn, J., Dipl.-Phys. Dr. rer. nat.; Patentanwälte,
8000 München

72

Als Erfinder benannt: Schwartz, Arnold William, Larchmont, N. Y. (V. St. A.)

DT 2 226 645

DIPL.-CHEM. DR. ELISABETH JUNG
DIPL.-CHEM. DR. VOLKER VOSSIUS
DIPL.-PHYS. DR. JURGEN SCHIRDEWAHN
PATENTANWÄLTE

MÜNCHEN 23,
CLEMENSSTRASSE 30
TELEFON 34 50 67
TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN
TELEX 5-29 686

2226645

u.Z.: G 991 C (J/WS/or)
Case 3128.06-GF

31. Mai 1972

TENNECO CHEMICALS, INC.
New York, N.Y., V.St.A.

"Verfahren zur Herstellung von polyolefinharz-kaschierten Polyurethanschaumstoffen"

Priorität: 3. Juni 1971, V.St.A., Nr. 149 689

Polyurethanschaumstoffe haben auf vielen Gebieten, angefangen von Polstermaterialien, z.B. für Matratzen und Kissen, bis hin zu Konstruktionsteilen und Bekleidungszwischenfutter, Verwendung gefunden. Je nach ihrem Verwendungszweck werden Schaumstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt, wie hochflexible Schaumstoffe für Matratzen oder Bekleidungszwischenfutter und feste und halbfeste Schaumstoffe für Konstruktionsteile und schalldämpfende Isolierstoffe. In vielen Fällen ist es zweckdienlich, die Oberfläche des Polyurethanschaumstoffs mit einer durchgehend glatten, gleichmässigen Materialschicht, wie einem Kunstharzfilm, abzudichten oder zu beschichten. Das Oberflächenmaterial kann transparent oder undurchsichtig, weiss oder mit verschiedenen Pigmenten angefärbt sein. Durch einen solchen Film wird die Oberfläche glatter und die Porosität herabgesetzt oder beseitigt.

209851/0850

Die vielleicht breiteste Anwendung finden diese kaschierten Polyurethanschaumstoffe als dünne Streifen oder als Bahnen. Solche Materialien können im grosstechnischen Maßstab am wirtschaftlichsten durch "Abschälen" oder durch Herausschneiden mit ^{/Messern} von Schaumstoffrundblöcken oder -platten als fortlaufende Streifen hergestellt werden, während das Giessen des Schaumstoffs in dünne Streifen im allgemeinen als zu kostspielig angesehen wird.

Die bei der Herstellung von polyolefinharzkaschierten Polyurethanschaumstoffen auftretenden Probleme machten es jedoch ausserordentlich schwierig, eine dichte und feste Verbindung zwischen Schaumstoff und Film oder Beschichtung ohne Verwendung von Klebstoffen herzustellen.

Die Verwendung von Klebstoffen bedeutet jedoch die Einführung einer weiteren Verfahrensstufe bei der Herstellung der kaschierten Produkte und erfordert die Verwendung zusätzlichen Materials. Versuche zur Herstellung einer direkten Verbindung zwischen Olefin- und Urethanpolymeren, insbesondere von Polyäthylen, führten aus technischen und wirtschaftlichen Gründen nicht zu einem erkennbaren Erfolg. Ein Verfahren zur Verbindung von Film mit Schaumstoff ist das Flammkaschieren, bei dem entweder der vorbereitete Film oder der Schaumstoff zur Erweichung seiner Oberfläche einer offenen Flamme ausgesetzt wird und die beiden Schichten dann zusammengepresst werden. Das Flammkaschieren führt zu Materialverlust, möglicherweise zur Verbrennung und Verkohlung, und vor allem zum Verlust von Additiven, wie Stabilisatoren und Antiflammmittel, der die Materialeigenschaften entscheidend verschlechtern würde.

Bei anderen Harzen sind solche Schwierigkeiten nicht bekannt. Z.B. kann Polyvinylchloridharz, wie in der USA.-Patentschrift 3 223 568 beschrieben, direkt mit Polyurethanschaumstoffen verbunden werden. Gemäss dieser Patentschrift wird ein vorgeformter Kunststoffilm erhitzt und zur Erzielung einer direkten Bindung gegen die Oberfläche eines Schaumstoffs gepresst und es wird darauf hingewiesen, dass auch andere Harze, einschliesslich Polyäthylen, auf diese Art behandelt werden können. Die bei der Verwendung von Polyäthylen auftretenden zusätzlichen Schwierigkeiten sind bereits bekannt, wie aus der USA.-Patentschrift 3 533 901 hervorgeht.

Die USA.-Patentschrift 3 533 901 /
/ betrifft ein Verfahren zur direkten Beschichtung von Polyurethan mit Polyäthylen. Danach muss zur Erreichung einer Bindung zwischen Polyäthylen und Polyurethanschaumstoff die äussere Schicht des Polyäthylenfilms vorher oxidiert werden. Zu diesem Zweck wird vorgeschlagen, die heisse Polyäthylenschmelze in Gegenwart von Luft zu extrudieren, wodurch sich automatisch eine oxidierte Schicht auf dieser Oberfläche bildet. Wie in der /USA.-Patentschrift 3 223 568 /
wird ein vorgeformter Polyäthylenfilm verwendet. Zur Erreichung einer festen Bindung wird es jedoch als notwendig erachtet, den Schaumstoff in situ herzustellen. Demgemäss wird das kaschierte Material durch Beschichtung eines vorgeformten, oberflächenoxidierten Polyäthylenfilms mit einer dünnen Schicht eines aufschäumbaren Polyurethanharzes gebildet und das Polyurethan in situ aufgeschäumt. Der Polyurethanschaumstoff wird dann bei erhöhten Temperaturen ausgehärtet, wobei gleichzeitig die Bindung mit dem Polyäthylenfilm stattfindet.

Gemäss USA.-Patentschrift 2 983 962 wird ein aufschäumbares flüssiges Kunstharz direkt auf eine frisch extrudierte thermoplastische Harzschicht aufgebracht. Die direkte Beschichtung der Harzoberfläche mit Schaumstoff könnte die in der USA.-Patentschrift 3 533 901 als zur Bildung einer festen Bindung zwischen Polyäthylenfilm und Polyurethanschaumstoff als notwendig erachtete Oxidation verhindern.

Ein bei der Verwendung von unpigmentiertem oder leicht pigmentiertem Schaumstoff an sichtbaren Stellen auftretendes Problem ist die Verfärbung.

Der ursprünglich fast reinweisse Schaumstoff färbt sich durch Luft- und Lichteinwirkung ausserordentlich schnell schmutziggelb. Die Verwendung von Zusätzen hat nicht zu einem vollständigen Erfolg geführt, weil viele handelsübliche Antioxidationsmittel während des Aufschäumens bei hohen Temperaturen ausgetrieben werden. Der Zusatz von Stabilisatoren nach dem Aufschäumen auf die Oberfläche ist kostspielig und nicht immer erfolgreich. Demgemäss wäre ein einfaches Verfahren zur direkten Farbstabilisierung von Polyurethanschaumstoffen sehr nutzbringend.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung ein überraschend einfaches, aber wirksames Verfahren zum Kaschieren eines Polyurethanschaumstoffträgermaterials mit einer Polyolefinharzschuttschicht, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Polyolefinharz zunächst aufgeschmolzen und dann die heisse Schmelze in flüssigem Zustand auf die Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht wird,

wonach die Polyolefinharzschicht zur Verfestigung auf dem Trägermaterial und zur Bildung einer festanhaftenden dünnen Harzschuttschicht abgekühlt wird.

Zur Verbesserung der Bindung zwischen Schaumstoff und Polymerharzschuttschicht kann während des Abkühlens der Schuttschicht Druck auf das kaschierte Material ausgeübt werden. Der Druck sollte nicht höher sein als zur Herstellung einer Bindung nötig ist, ohne dass die Schaumstoffstruktur dadurch zerstört^{wird/} und ohne, sofern nicht gewünscht, eine geringere Dicke (Nachstrecken) der extrudierten Schicht zu bewirken. Die Schicht oder der Film können direkt auf die Schaumstoffoberfläche in der gewünschten Dicke extrudiert werden.

Die direkt extrudierte Schicht der vorliegenden Erfindung bildet eine so dichte und feste Verbindung mit der Oberfläche des Schaumstoffs, dass sie Luft und Licht wirksam ausschliesst, als Schuttschicht gegen die Alterung oder Vergilbung der Oberfläche dient und sich nicht ablöst. Ausserdem wird angenommen, dass

Stabilisatorzusätze und möglicherweise andere Teilchen aus der geschmolzenen Schicht in den Schaumstoff wandern. Dadurch liefert dieses Verfahren zur Herstellung kaschierten Materials einen unerwarteten Vorteil.

Das Polyurethanschaumstoffträgermaterial kann aus beliebig geformten Platten mit entweder gewölbter oder flacher Oberfläche bestehen. Vorzugsweise arbeitet man jedoch bei diesem Verfahren mit einer Polyurethanschaumstoffbahn oder dünnen Streifen, z.B.

der durch "Abschälen" der grossen industriell erzeugten Rundblöcke erhaltenen Art. Die dünne abgeschälte Bahn wird auf Walzen aufgewickelt. Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird eine Schaumstoffbahn von einer Walze abgewickelt und direkt, z.B. unter einem Polyäthylenextruder, hindurchgeführt. Das Polyolefin wird direkt auf die Oberfläche der Schaumstoffbahn extrudiert. Wenn gewünscht, können beide Seiten der Schaumstoffbahn gleichzeitig durch Parallelextruder oder nacheinander durch Tandemextruder beschichtet werden. In jedem Fall wird die Oberfläche, auf die das Polyolefin extrudiert worden ist, praktisch gegen Luft abgedichtet und ausserdem gegen Alterung durch Licht- einwirkung geschützt.

Die Polyolefinschicht kann auch porös sein, und dann ist die Schaumstoffoberfläche naturgemäss nicht gegen Luft abgedichtet.

Ein polyolefinkaschierter Polyurethanschaumstoff weist viele Vorzüge auf. Ist die poröse Beschaffenheit der üblicherweise flexiblen Schaumstoffe unerwünscht und soll das Eindringen von Feuchtigkeit oder Flüssigkeit in den Schaumstoffkörper verhindert werden, kann ein nichtporöser Film aufgebracht werden. Eine Oberfläche mit einem höheren Schlupfwert oder einem niedrigeren Reibungskoeffizienten kann durch Kaschieren mit einem dünnen Film erhalten werden. Ein solches kaschiertes Material kann z.B. als Bekleidungszwischenfutter verwendet werden. Der Schlupf ermöglicht ein angenehmeres Gleiten z.B. in und aus dem Ärmel. Ein nichtporöses Zwischenfutter wäre dagegen in einem Bekleidungsstück klamm und unbequem, so dass für diesen Zweck

ein sehr dünner poröser Polyäthylenfilm über einem offenzelligen Schaumstoff verwendet werden könnte.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann praktisch für jeden offenzelligen und geschlossenzelligen Polyurethanschaumstofftyp verwendet werden. Manchmal sind geschlossenzellige Schaumstoffe fest oder halbfest. Solche Schaumstoffe weisen eine ziemlich hohe Strukturfestigkeit auf. Sogenannte "offene" Schaumstoffe können nur wenige, d.h. 10 bis 30 % offene Zellen aufweisen oder aufgeschäumte Materialien mit vollkommen netz- bzw. schwammartiger/ Struktur sein.

Die Polyurethanschaumstoffe können sowohl aus handelsüblichen Polyäther- und Polyesterpolyurethanen wie auch aus anderen Polyurethanarten hergestellt werden. Ein anderes Beispiel ist das durch Reaktion eines organischen Diamins mit einem Bis-halogenformat eines Glykols oder eines Polyalkalenglykols hergestellte Polyurethan gemäss der USA.-Patentschrift 2 929 802.

Dieser letztgenannte Schaumstofftyp wird üblicherweise zur Erzielung der gewünschten Schaumstoffdichte mit einem Treibmittel versetzt. Beispiele anderer starrer Kunstharzschaumstoffe/ sind in den/ japanischen Patentschriften 68/17 592 und 68/08 839 beschrieben.

In der vorzugsweise verwendeten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Polyurethanschaumstoffstreifen oder eine fortlaufende Polyurethanschaumstoffbahn als Trägermaterial verwendet und mit einem Polyolefinfilm oder einer Polyolefinschicht kaschiert. Die Bahn läuft kontinuierlich unter der Spritzform hindurch.

Im allgemeinen wird ein offenzelliger Schaumstoff mit mindestens 30 und vorzugsweise 50 % offenen, mit-

einander verbundenen Zellen verwendet. Das übliche industrielle Verfahren zur Herstellung einer solchen Schaumstoffbahn ist das Abschälen eines grossen, länglichen, im allgemeinen zylindrisch geformten Schaumstoffblocks. Die zylindrischen Schaumstoffblöcke können z.B. gemäss den in den USA.- Patentschriften 3 281 894 und 3 296 658 von Buff et al. beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die zylindrischen Blöcke werden dann auf eine Spindel gesetzt, gegen ein Schälmesser in rotierende Bewegung gesetzt und dadurch abgeschält. Die abgeschälten Bahnen können von minimal 0,09 cm an jede gewünschte Dicke aufweisen. Eine maximale Dicke gibt es praktisch nicht, da das erfindungsgemässe Verfahren auch für das Kaschieren von Schaumstoffplatten oder -blöcken verwendet werden kann. Üblicherweise sind die abgeschälten Bahnen jedoch nicht dicker als 1,27 cm.

Bei der Durchführung dieser vorzugsweise verwendeten Ausführungsform der Erfindung kann eine Polyurethanschaumstoffbahn zwischen zwei Presswalzen hindurchgeführt werden. Unmittelbar daneben, üblicherweise direkt über der Schaumstoffbahn, wird eine Spritzform so angeordnet, dass die heisse, aus der Form extrudierte Polyolefinschmelze direkt und vorzugsweise unmittelbar vor Eintritt des Schaumstoffs zwischen die Presswalzen auf die Oberfläche des Schaumstoffs fällt. Die Oberfläche des den Schaumstoff kontaktierenden Polyolefins wird auf diese Weise nur einen Augenblick lang vor der Beschichtung des Urethanschaumstoffs der Luft ausgesetzt und befindet sich beim Durchlaufen der Presswalzen in praktisch geschmolzenem oder halbge-

schmolzenem, extrudiertem Zustand, so dass sie ohne weiteres auf die Oberfläche des Schaumstoffs gepresst werden kann. Eine der Presswalzen ist vorzugsweise eine Kühlwalze mit einer Ablauf-
 oberfläche aus z.B. Teflon, die sich zur Erzielung einer
 schnellen Abkühlung des Films und zur Bildung einer dauerhaften
 Bindung mit dem Polyurethan in unmittelbarem Kontakt mit der
 heissen Polyolefinschicht befindet. Die in direktem Kontakt mit
 dem Schaumstoff stehende Presswalze ist üblicherweise eine Leit-
 walze mit einer Gummiauflage. Die beiden Walzen weisen gegebenen-
 falls, je nach der gewünschten Beschaffenheit der Polyäthylenfilm-
 oberfläche, eine glatte, ^{eine/} mattierte oder ^{eine/} auf andere Weise geprägte
 Oberfläche auf. Andere Verfahren zur Durchführung der Extrusions-
 beschichtung ^{betreffen} z.B. die Verwendung einer Schlitzdüsenauftrags-
 maschine und die damit ^{in Zusammenhang/} stehenden Arbeitsweisen, wie in
 der USA.-Patentschrift 3 161 560 beschrieben.

Das Polyolefin wird ^{mittels der Spritzform/} im allgemeinen bei einer
 Temperatur extrudiert, durch die es bis zu seiner Aufbringung
 auf den Urethanschaumstoff geschmolzen und vorzugsweise in
 Schmelze gehalten wird, mindestens aber hitzeerweicht
 oder halbgeschmolzen bleibt. Im allgemeinen sind für Poly-
 äthylen Temperaturen von etwa 135 bis 343°C in der
 Düse erforderlich und für Polyäthylen geringer Dichte Tempera-
 turen von mindestens etwa 154 bis 160°C. Die Schmelztemperatur
 des Polyolefins im Extruder soll im allgemeinen nicht höher sein
 als nach der Art des Polymeren erforderlich, d.h. u.a. je nach
 Molekulargewicht, Struktur, Dichte und Viskosität, und ^{sie} wird
 ausserdem durch die Lineargeschwindigkeit, mit der das

extrudiertes Produkt auf den Schaumstoff aufgebracht wird (Spritzgeschwindigkeit) und durch die Form und Dicke des extrudierten Produkts begrenzt. Im allgemeinen wird bei der Aufbringung eines dünnen Films eine Temperatur in der Nähe der Untergrenze des vorgenannten Temperaturbereichs empfohlen, während zur Erzielung einer dickeren Beschichtung oder eines geformten Stücks eine höhere Temperatur nützlich ist. Ähnlich kann die Temperatur mit der Spritzgeschwindigkeit erhöht werden. Die Höchsttemperatur ist durch die Zersetzung des Polyolefins begrenzt. Eine zu niedrige Temperatur kann die Bildung einer unterbrochenen, unbrauchbaren Schicht zur Folge haben.

Im allgemeinen können Polyolefinfilme von etwa 0,003 bis 0,5 mm, vorzugsweise von etwa 0,012 bis 0,5 mm Dicke ohne weiteres extrudiert werden. Wenn gewünscht, können jedoch Polyolefinschichten von praktisch jeder Form oder Dicke gebildet werden. Z.B. kann das Polyolefin in Form eines fortlaufenden Blocks oder Profils, wie eines I-Profilstrangs, extrudiert werden, der mit einer Platte oder einem Block aus Polyurethanschaumstoff verbunden werden kann. Der Schaumstoff kann weich, halbfest oder fest sein. Wenn ein dünner Film, im allgemeinen ein Film von weniger als etwa 0,25 mm Dicke, extrudiert werden soll, wird der Film aus einer Düse mit einer grösseren Spaltweite, z.B. von 0,38 mm extrudiert, und dann ^{wird/} die Dicke durch Einstellen der Geschwindigkeit der das Schaumstoffträgermaterial transportierenden Presswalzen auf eine über der Spritzgeschwindigkeit liegenden Lineargeschwindigkeit herab-

gesetzt. Dadurch wird eine Zugkraft auf den Film ausgeübt, die eine Streckung und eine damit verbundene geringere Dicke und Breite der Beschichtung zur Folge hat. Diese Verfahrenstechnik ist bekannt und ebenso ein Verfahren zum Ausgleich der Verringerung der Filmbreite.

Ein Vorzug des erfindungsgemässen/Extrusionskaschierens ist die Geschwindigkeit, mit der eine Schaumstoffbahn mit Polyolefin beschichtet werden kann, und die Tatsache, dass auch ein dünnerer Schaumstoff beschichtet werden kann. Beim erfindungsgemässen Verfahren kann das Kaschieren ohne weiteres mit einer Geschwindigkeit von mindestens 305 m/Minute durchgeführt werden, während z.B. das Kaschieren mittels Verkleben nur mit einer Geschwindigkeit von etwa 4,6 m/Minute durchgeführt werden kann. Die Flammkaschierung, ein anderes herkömmliches, industrielles Verfahren, kann in der Praxis mit einer Höchstgeschwindigkeit von etwa 122 m/Minute durchgeführt werden.

Die Lineargeschwindigkeit des erfindungsgemässen Extrusionskaschierens ist nur durch die Geschwindigkeit begrenzt, mit der der Schaumstoff unter der Spritzform hindurch/ und durch die Druckwalzen transportiert werden kann. Bei Verwendung einer Schaumstoffbahn hängt das im allgemeinen von den möglichen Ab- und Aufwickelgeschwindigkeiten der Schaumstoffbahn ab. Die Ab- und Aufwickelgeschwindigkeiten werden wiederum/ durch die Zugkraft begrenzt, die auf die Schaumstoffbahn durch die zu ihrer Handhabung vorhandene Anlage ausgeübt werden kann. Es kann eine Anlage erstellt werden, bei der die Geschwindigkeit, mit der das Polymere aus der Anlage extrudiert

wird, praktisch unbegrenzt ist und keinen Begrenzungsfaktor für die Betriebsgeschwindigkeit darstellt. Die Flammkaschierung ist hingegen/ durch die für den Transport des Urethanschaumstoffs oder der Polyolefinschicht über die Flamme erforderliche Zeit begrenzt, während das Klebeverfahren durch die für das Aufbringen des Klebstoffs auf die zu verbindenden Schichten benötigte Zeit/ begrenzt ist. In jedem Fall sind erheblich längere Zeiten erforderlich als für das Extrudieren eines zusammenhängenden Films, weshalb jedes dieser Verfahren einen begrenzenden Faktor aufweist, der beim erfindungsgemässen Verfahren nicht vorhanden ist. Es sind Verfahren der Extrusionsbeschichtung mit verschiedenen Polymeren bekannt, z.B. die Extrusionsbeschichtung von Metallfolien-, Kunststoff-, Schaumstoff-, Papier-, Cellophan- und Lederträgermaterialien mit Äthylen-Acrylsäure-Copolymeren, wie in der USA.- Patentschrift 3 402 086 beschrieben wird. Die gleichen Verfahren können überraschenderweise beim Polyolefinkaschieren eines Polyurethanschaumstoffs angewandt werden.

Das Polyolefin kann in dichter Form oder als Schaumstoff vorliegen. In jedem Fall wird das Polyolefin zur Bildung einer festen Bindung mit dem Polyurethanschaum in seiner hitzeerweichenden, geschmolzenen oder halbgeschmolzenen Form verwendet.

Verfahren zum Extrudieren eines aufschäumbaren Polyolefins sind allgemein bekannt, z.B. das in den massgebenden Textstellen von Calvin J. Bennings in "Plastic Foams", Bd. 1, Seiten 4 bis 36, 264 bis 281 und 315 (Wiley Interscience, 1969) beschriebene Verfahren. Das extrudierte, aufgeschäumte Polymere wird in der

hitzeerweichten, halbflüssigen Phase auf den Polyurethanschaumstoff aufgebracht und das kaschierte Material dann zwischen zwei Presswalzen, von denen eine eine Kühlwalze ist, hindurchgeführt und somit genauso wie die ungeschäumte Schicht gehandhabt.

Polyäthylen ist das im allgemeinen vorzugsweise zum Kaschieren von Polyurethanschaumstoff verwendete Polyolefin, was hauptsächlich auf seine leichte Herstellbarkeit und Extrudierbarkeit in industriellem Maßstab ^{zurückzuführen/} ist. Für die Herstellung hitzesterilisierbarer Produkte wird jedoch Polypropylen bevorzugt. Im allgemeinen können auch beliebige andere niedere ~~α~~Polyolefine und deren Gemische, wie Polymere von Buten, Isopren und 2-Methylhexen, verwendet werden. Unter den Begriff "Polyolefine" fallen auch die Polymeren von mit aromatischen Gruppen substituierten Olefinen, wie die phenylsubstituierten Olefine, Styrol und die Vinyltoluole, sowie die halogensubstituierten Olefine, wie Vinylchlorid. Im allgemeinen können Polyolefine mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen und insbesondere Olefine mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen verwendet werden. Die Vorzüge der vorliegenden Erfindung können auch bei Verwendung von Olefincopolymeren mit mindestens etwa 60 Gewichtsprozent polymerisierten Olefinmonomeren und von Polymergemischen mit mindestens etwa 60 Gewichtsprozent Olefinpolymeren erzielt werden. Mit den Olefinen gut copolymerisierbare Monomere sind Acrylate, ^{Alkylacrylat-/}ester und -säuren ^{sowie/} Vinylhalogenide und -ester. Solche Copolymere sind z.B. Surllyn, ein Ionomeres auf der Basis von Äthylen, Methylmethacrylat und/oder Methacryl-

säure, ferner Copolymere aus Äthylen und Vinylacetat, Äthylen und Vinylchlorid, Äthylen und Acrylsäure sowie Äthylen und 4-Methylpenten-1 und Gemische, wie z.B. von Polyäthylen mit Polyvinylchlorid.

Die Zeichnung stellt eine Diagrammskizze einer Anlage für das Extrusionskaschieren von Polyolefin auf eine Polyurethanschaumbahn dar, die gemäss dem Verfahren von Buff et al. aus einem Schaumstoffrundblock geschält worden ist. Die abgeschälte Bahn wird von Walze 10 abgewickelt und läuft zwischen den Leitwalzen 11, 12 hindurch über Leitwalze 13. Die Bahn wird mit einem kontinuierlich extrudierten Film geschmolzenen Polyolefins direkt aus der Düse 20 beschichtet. Unmittelbar danach durchläuft die beschichtete Bahn die beiden Presswalzen 15 und 16, wo die Schaumstoffbahn 23 und die Polyolefinbeschichtung 24 zusammengepresst und gleichzeitig gekühlt werden. Die in direktem Kontakt mit dem Polyolefinfilm stehende wassergekühlte Walze 15 rotiert auf einer feststehenden / Achse und hat eine mit Polytetrafluoräthylen beschichtete, gegebenenfalls polierte, mattierte oder auf andere Art geprägte Stahloberfläche. Die Andruckwalze 16 wird durch nicht in der Skizze gezeigte Vorrichtungen / angepresst und auf diese Weise der gewünschte Druck gegen Walze 15 erzeugt, wodurch die Bindung des Polyolefins mit dem Urethanschaumstoff gefördert wird. Die Andruckwalze 16 hat eine glatte Stahl- oder Hartgummioberfläche. Wenn gewünscht, kann sie wie die Kühlwalze 15 konstruiert sein und ebenfalls von Kühlflüssigkeit unter ihrer Oberfläche durchflossen werden. Die Verbundstruktur 23/24 wird anschliessend über eine weitere Kühlwalze 27 mit einer Stahloberfläche geführt und darn auf eine durch nicht gezeigte Vorrichtungen / angetriebene Aufwickelwalze aufge-

wickelt. Die Temperaturen der Kühlwalzen 15 und 27 betragen im allgemeinen etwa 20 bis 80°C, wodurch das kaschierte Material soweit abgekühlt wird, dass es ohne Festkleben des Polyolefinfilms auf der Unterseite der Schaumstoffbahn auf die Walze 30 aufgewickelt werden kann. Der Druck zwischen den Presswalzen 15 und 16 wird so reguliert, dass eine innige Bindung zwischen dem Polyolefinfilm und der Schaumstoffbahn gebildet, jedoch die Struktur des Schaumstoffs nicht beschädigt wird. Zwischen den Presswalzen 15 und 16 können Drücke bis etwa 7 kg/cm² angewendet werden.

Im allgemeinen verbleibt/ der Polyäthylenfilm bei allen Schaumstofftypen, d.h. bei geschlossenzelligen, offenzelligen und sogar bei Schaumstoffen mit vollkommen netz- bzw. schwamm-/artiger Struktur auf der Oberfläche, ohne in den Schaumstoff hinein oder durch die Zellstruktur des Schaumstoffs hindurchzufließen./ Wenn beide Seiten des Urethanschaumstoffs beschichtet werden sollen, kann eine zweite Extrusionsanlage nach der in der Zeichnung gezeigten Anlage angeordnet werden, so dass ein zweiter Polyolefinfilm extrudiert und die zweite Seite der Schaumstoffbahn nach Durchlaufen eines zweiten Presswalzenpaars beschichtet wird. Eine andere Möglichkeit besteht darin, eine zweite Düse parallel zu der in der Zeichnung gezeigten ersten Düse so anzuordnen, dass zwischen dem Film 23 und der Walze 16 eine zweite Polyäthylenschicht aufgebracht wird. Dabei soll auch die Walze 16 eine Kühlwalze sein und die gleiche Konstruktion wie Walze 15 aufweisen. Auch kann der gleiche Andruckmechanismus verwendet werden.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

B e i s p i e l 1

Es wird ein aus Toluoldiisocyanat (isomeres Gemisch) und propoxiliertem Glycerin hergestellter Schaumstoff verwendet. Der Schaumstoff wird gemäss dem Verfahren nach Buff et al. zu einem Rundblock geformt, als ein Streifen abgeschält und auf die Abzugswalze 10 aufgewickelt. Ein handelsüblicher 3,81 cm Einschneckenextruder mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 24 : 1 und einem Kompressionsverhältnis von 3 : 1 wird mit einer 61 cm breiten Flachfoliendüse ausgerüstet, die auf eine Schlitzweite von 2,5 mm eingestellt ist. Die Temperaturzonen im Extruderzylinder werden wie folgt festgesetzt: Zone 1 (Zuspeisung) 248,9°C, Zone 2 254,4°C und Zone 3 260°C. Beim Betrieb, der mit einer Schneckendrehzahl von 30 UpM durchgeführt wird, findet praktisch keine Temperaturüberhöhung statt. Die Temperatur ^{in/} der Düse beträgt 260 bis 265,6°C.

Zur Beschichtung wird Polyäthylen niedriger Dichte (0,916 mittlere Dichte) mit einem nominellen Schmelzindex von 8 verwendet, das etwa 0,1 Gewichtsprozent eines substituierten, phenolischen Antioxidationsmittels enthält und so in den Extruder eingespeist wird, dass eine ^{lineare Laminier-/}geschwindigkeit von 25,6 m/Minute aufrechterhalten und die Dicke des Films vor der Aufbringung auf den Polyurethanschaumstoff auf 0,019 mm herabgesetzt wird. Zwischen Düse und Schaumstoff wird ein Abstand von 5,08 cm aufrechterhalten. Der heisse gereckte Film wird auf einen 23,3 mm dicken Polyurethanschaumstoff aufgebracht.

Bei einem Versuch wird die Beschichtung ohne Presswalzen an der Aufbringungsstelle des Films auf den Schaumstoff durchgeführt. Das beschichtete Material ist stabil, zeigt jedoch bei der Messung auf einem "Instron"-Testgerät nur eine Haftfestigkeit der Bindung von etwa $0,023 \text{ kg/cm}^2$. Wenn der Film auf den Schaumstoff extrudiert und unmittelbar darauf zwischen Presswalzen mit einem Druck von $1,75 \text{ kg/cm}^2$ hindurchgeführt/wird, ist/ die Haftfestigkeit der Bindung etwa dreimal so gross.

B e i s p i e l 2

Mit der gleichen Anlage wie in Beispiel 1 wird Polyvinylchlorid auf den Polyäthertyp des Polyurethanschaumstoffs von Beispiel 1 extrudiert. Das Kompressionsverhältnis beträgt $2 : 3/4$, die Schneckendrehzahl 34 UpM , die Zylinderzonentemperaturen betragen $148,9$, $154,4$ und $162,8^\circ\text{C}$, die Temperatur in der Düse beträgt $165,6$ bis $171,1^\circ\text{C}$ und die Schlitzweite (Dicke des ungereckten Films) der Düse $1,52 \text{ mm}$. Die Polymerzuspeisungsgeschwindigkeit und die Aufwickelgeschwindigkeit stehen in einem solchen Verhältnis, dass die Dicke des Films dadurch auf $0,1 \text{ mm}$ herabgesetzt wird. Es werden Proben mit und ohne Verwendung von Presswalzen hergestellt.

Aus einem vorgeformten Polyvinylchloridfilm und dem Schaumstoff wird gemäss USA.-Patentschrift 3 223 568 eine Vergleichsprobe hergestellt. Der Polyvinylchloridfilm wird einem leichten Zug unterworfen, von unten mit Infrarotlampen erhitzt, dann sofort auf den Schaumstoff aufgebracht und das kaschierte Material durch die vorgenannten Presswalzen geführt. An-

schliessend wird die Haftfestigkeit der Bindung zwischen den Schichten geprüft. Die beiden erfindungsgemäss hergestellten kaschierten Materialien zeigen eine grössere Haftfestigkeit als das gemäss USA.-Patentschrift 3 223 568/ hergestellte Material, obwohl das Materialien/ erfindungsgemässen ohne Verwendung von Presswalzen her- gestellt worden war.

B e i s p i e l 3

Es wird ein herkömmlicher, im Einstufenverfahren aus einem Toluolisocyanatgemisch (isomeres Gemisch) und einem Adipat-diäthylglykolpolyester/hergestellter Polyurethan-/schaumstoff, der eine Hydroxylzahl von 5,18, eine Säurezahl von weniger als 1,0 und eine Viskosität von 18000 cp bei 25°C aufweist, gemäss dem Verfahren von Buff et al. zu einem Rundblock geformt, dann als ein Streifen von 0,6 mm abgeschält/ und auf die Abwickelwalze 10 aufgewickelt. Ein handelsüblicher 8,9 cm Einschnckenextruder mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von 24 : 1 und einer Temperatur von 315,6°C in allen fünf Zonen wird mit einer 193 cm breiten Flachfoliendüse mit einer Schlitzweite (Dicke des ungereckten Films) von 0,5 cm ausgerüstet. Die Temperatur in der Düse wird ebenfalls auf 315,6°C gehalten. Bei einer/ Schneckendrehzahl von 75 UpM werden etwa 4,5 kg/Stunde handelsübliches Polyäthylen, dem ein phenolisches Antioxidationsmittel (Rexen 171) zugesetzt worden ist, in den Extruder eingespeist. Durch eine Abzugsge-
schwindigkeit und eine dementsprechende Beschichtungsge-
schwindigkeit von etwa 30,5 m/Minute erhält man einen ge-
reckten Film, der vor seiner Beschichtung eine Breite von 178 cm

und eine Dicke von etwa 0,05 mm aufweist. Dieser Film wird in heissem Zustand mittels Presswalzen 15 und 16 auf eine 0,6 mm dicke Polyester-Polyurethanschaumstoffbahn aufgebracht. Die wassergekühlte Walze 15 mit einer glatten Oberfläche zur Erzielung einer glatten Oberfläche auf dem Polyäthylenfilm wird auf einer Temperatur von etwa 50°C gehalten. Presswalze 16 hat eine Hartgummiauflage. Der Pressdruck beträgt 0,7 kg/cm².

B e i s p i e l 4

Ein "Brabender"-Laborextruder wird mit einer 5,1 cm breiten Flachfoliendüse mit einer Schlitzweite von 1,3 mm ausgerüstet und, wie vorstehend beschrieben, mit einer Presswalzen-Abwickelwalzen-Anordnung versehen, wobei der Druck zwischen den Presswalzen einen Wert von 0,7 kg/cm² aufweist. Handelsübliche, zur Herstellung von Rohren geeignete schwarze Propylenpellets mit einer Dichte von 0,91 bis 0,92 werden bei 230°C langsam mit einer nominalen Fliessgeschwindigkeit von 0,4 g/10 Minuten durch diese Laboranlage extrudiert und die Dicke der Folie bis zur Erzielung eines stetigen Betriebs auf 0,25 mm herabgesetzt. Der heisse 0,25 mm dicke Film wird dann auf eine gemäss Beispiel 3 polymerisierte, jedoch in 1,5 mm dicken Schichten abgeschälte Polyesterschaumstoffbahn aufgebracht. Das Produkt ist ein schlagfestes, kaschiertes Material mit ausreichender Haftfestigkeit der Bindung.

B e i s p i e l 5

Unter Verwendung der Anlage und der 1,5 mm dicken Schaumstoffbahn aus Beispiel 4 werden kaschierte Materialien durch Extrudieren eines für das Blasverfahren geeigneten Äthylen/Buten-1-Copolymeren (nominaler Schmelzindex 0,35, Dichte 0,954) hergestellt. Das hergestellte Material trägt eine 0,05 mm dicke, durchsichtige Copolymerfilmkaschierung.

B e i s p i e l 6

Unter Verwendung der Anlage und der 1,5 mm dicken Schaumstoffbahn aus Beispiel 4 werden kaschierte Materialien durch Extrudieren eines zur Herstellung von Filmen geeigneten Äthylen/Vinylacetat-Copolymeren (Schmelzindex 7,5, Dichte 0,93) hergestellt. Das hergestellte Material trägt eine 0,25 mm dicke, durchsichtige Copolymerfilmkaschierung.

B e i s p i e l 7

Unter Verwendung der Anlage und der 1,5 mm dicken Schaumstoffbahn aus Beispiel 4 werden kaschierte Materialien durch Extrudieren eines geschäumten Polystyrols hergestellt, das durch Einspeisung von mit einem Standardtreibmittel imprägnierten Polystyrolperlen in den Extruder erhalten worden ist. Das hergestellte Material trägt auf dem flexiblen Polyurethanschaumstoff eine 6,35 mm dicke, weisse, undurchsichtige, feste Polyolefinschaumstoffkaschierung.

B e i s p i e l 8

Das Produkt aus Beispiel 3 wird mit einem handelsüblichen, mit einem aufgeklebten Film kaschierten Polyurethanschaumstoff verglichen. In beiden Fällen ist die Schaumstoffoberfläche nicht vollständig durch den Film bedeckt, und auf beiden Seiten der Filmkaschierung sind unbedeckte Schaumstoffstellen vorhanden.

(a) Haftfestigkeit der Bindung zwischen den Schichten:
Teststücke der beiden Proben werden nebeneinander in die Backen eines "Instron"-Tischmodell-Testgeräts eingespannt und die zum Auseinanderreißen der beiden Schichten (Film-Schaumstoff) längs ihrer Haftflächen erforderliche Kraft gemessen. Die zum Auseinanderreißen erforderliche Kraft ist bei beiden Proben zu gering, um genau messbar zu sein ($0,035$ und $0,07 \text{ kg/cm}^2$). Beim erfindungsgemässen, durch Extrusion kaschierten Material aus Beispiel 3 reißt der Schaumstoff auseinander. Das durch Verkleben kaschierte Material reißt an den Klebeflächen auseinander.

(b) Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel:
Weitere Teststücke der gleichen Proben werden über Nacht in Chloroform eingetaucht, dann 24 Stunden lang unter einer Haube an der Luft getrocknet. Im Gegensatz zu dem durch Extrusion hergestellten kaschierten Material, beginnt sich das durch Verkleben hergestellte kaschierte Material bereits während der Eintauchperiode an den Klebeflächen zu lösen.

(c) Stabilität gegen Lichteinwirkung:

Einige Teststücke des kaschierten Materials aus Beispiel 3 und des handelsübliche Materials werden auf einer normalem Laboratoriumslicht ausgesetzten $\frac{\text{Fläche}}{\text{einmal}}$ mit der Filmseite nach unten und einmal mit der Filmseite nach oben nebeneinandergelegt. Die Verfärbung der dem Film gegenüberliegenden Schaumstoffoberflächen und der nicht bedeckten Schaumstoffoberflächen auf der Filmseite des kaschierten Materials werden geprüft. Es wird gefunden, dass die Vergilbung beim handelsüblichen kaschierten Material in allen Fällen stärker ist.

Andere Teststücke werden mit der Filmseite nach oben und andere mit der Filmseite nach unten in einem Farbenlichtechtheitsprüfer angeordnet. Der fünfständige Farbenlichtechtheitsprüf-test zeigt einen noch grösseren Unterschied der Verfärbung zwischen den beiden kaschierten Materialien.

(d) Stabilität gegenüber Luft:

Teststücke des kaschierten Materials aus Beispiel 3 und des handelsüblichen kaschierten Materials werden unter Ausschluss von Licht der Luft ausgesetzt. Die kaschierten Materialien aus Beispiel 3 weisen nach zwei Wochen auch an den nicht vom Film bedeckten Stellen praktisch keine Veränderungen auf. Die nicht bedeckten Stellen des Schaumstoffs bei den handelsüblichen Proben des kaschierten Materials vergilben nach dieser Zeitspanne.

Ausser der mit einer Spritzform arbeitenden Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können auch andere Verfahren der Aufbringung eines geschmolzenen oder halbgeschmolzenen Polyolefinfilms auf den Schaumstoff verwendet werden. Z.B. ist für die Herstellung dickerer Polyolefinkaschierungen für feste Produkte eine Beschichtungsanlage mit einer Rakel besonders vorteilhaft. Bei Verwendung niedrig schmelzender Copolymerer, insbesondere Äthylen/Vinylacetat-Copolymerer, kann ein Giess-Flut-Verfahren ("curtain-coating") verwendet werden. Diese Arbeitsweise/ eignet sich besonders zur Beschichtung geometrisch unregelmässiger Formen, wie quadratischer oder rechteckiger Polyurethanschaumblöcke.

Um bei der Kaschierung von Schaumstoffen mit vollkommen netz- bzw. schwamm- artiger Struktur und offenen Zellen eine atmende Beschichtung, wie sie für die Isolierung von Bekleidungsstücken von Nutzen ist, zu erhalten, kann das kaschierte Material mit der Filmseite nach oben unter einem Nadelrad durchgeführt. können so/ Auf mechanische Weise/Öffnungen in den Film gestochen werden, oder der Polyäthylenfilm kann mit einem löslichen Material, das anschliessend entweder mit Wasser oder einem anderen Lösungsmittel ausgelaugt werden kann, vermischt werden, wodurch man nach der Kaschierung eine poröse Oberfläche erhält.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Kaschieren eines Polyurethanschaumstoffträgermaterials mit einer Polyolefinharzschuttschicht, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das Polyolefinharz zunächst aufgeschmolzen und dann die heisse Schmelze in flüssigem Zustand auf die Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht wird, wonach die Polyolefinharzschicht zur Verfestigung auf dem Trägermaterial und zur Bildung einer fest anhaftenden dünnen Harzschuttschicht abgekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das geschmolzene Polyolefinharz zunächst durch eine Spritzform fließt und dann auf die Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyolefinharz in Form einer durch Spritzen hergestellten Folie auf die Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht wird und eine geschlossene Schicht zum Schutz des Trägermaterials gegen oxidative oder auf Lichteinwirkung zurückgehende Alterung bildet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Trägermaterials nicht wesentlich höher als Raumtemperatur ist.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial eine dünne Schaumstoffbahn ist, dass diese kon-

tinuierlich unter der Spritzform durchläuft, dabei die Polyolefinharzschicht auf die Schaumstoffschicht aufgebracht wird und dass die Schaumstoffbahn und die Polyolefinharzschicht während des Abkühlens zur Bildung einer festen Bindung zwischen beiden Schichten zusammengepresst werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schaumstoffbahn und die Polyolefinharzschicht zwei Presswalzen durchlaufen und von diesen zusammengepresst werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Presswalze von einer Kühlflüssigkeit durchflossen und dadurch gekühlt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine zweite Polyolefinharzschicht auf die zweite Oberfläche der Schaumstoffbahn extrudiert wird.

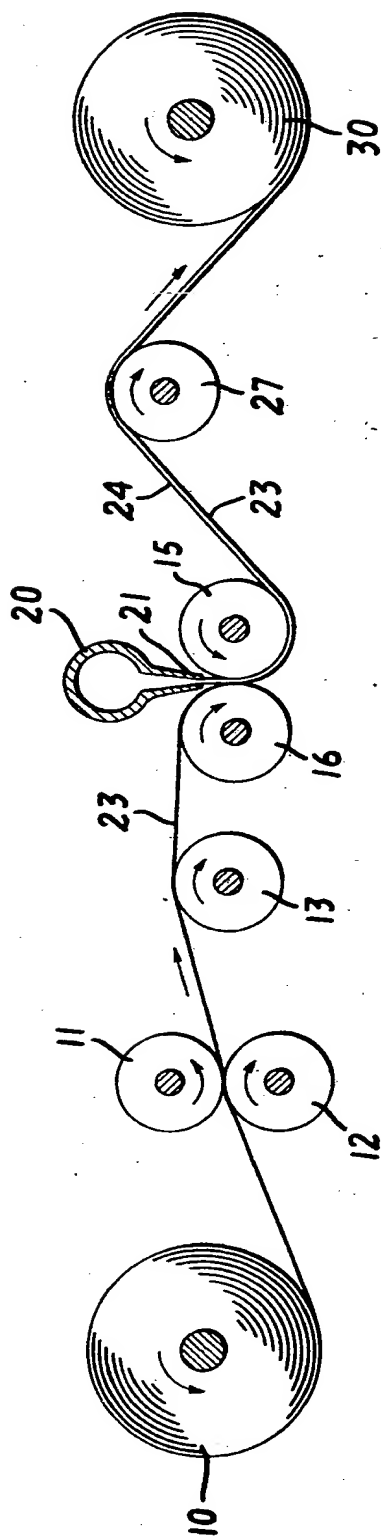
9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schaumstoffbahn eine Dicke von mindestens etwa 0,89 mm aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyolefinharz Polyäthylen ist.

26
Leerseite

2226645

-28-



209851/0850

75 c 5-01 AT: 31.05.1972 OT: 14.12.1972